UEBER

ACETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

RUDOLPH FITTIG

AUS HAMBURG.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

GÖTTINGEN 1858.

DRUCK DER DIETERICHSCHEN UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

(W. FR. KAESTNER.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0097

Seitdem auch in der organischen Chemie, wie in den andern empirischen Wissenschaften durch die Einführung eines von der Theorie gegebenen Leitfadens an die Stelle des unbewussten Umhersuchens ein bestimmtes geregeltes Forschen getreten ist, hat wohl keine von den Gruppen, in welche das Material dieser Wissenschaft getheilt wird, ein so allgemeines Interesse erregt und ein so emsiges und gründliches Studium veranlasst, wie die Gruppe der fetten Säuren und der zu diesen in nächster Beziehung stehenden Körper. Seit mehreren Decennien ist diese Gruppe das Lieblingsfeld für die Untersuchungen der meisten Chemiker geworden und freilich scheint für eine theoretische Forschung auch kaum eine andere Gruppe organischer Körper so sehr geeignet, wie gerade die Fettsäurereihe, denn in keiner andern zeigt sich wohl eine so grosse Regelmässigkeit und eine so exacte Uebereinstimmung der beobachteten Erscheinungen mit den a priori bestimmten, wie in dieser.

Ungeachtet der umfassenden Kenntniss, welche wir durch diese zahlreichen Untersuchungen von den zu

dieser Gruppe gehörenden Körpern erlangt haben, kann dem aufmerksamen Auge doch eine auffällige Lücke nicht entgehen, welche sich bei den Acetonen, einer Reihe von Körpern zu erkennen giebt, welche sowohl zu den Säuren, wie zu den Alkoholen im nächsten Verhältniss zu stehen scheinen, eine Lücke, die um so deutlicher hervortritt, je mehr von Jahr zu Jahr unsere Kenntniss der übrigen Glieder dieser Gruppe bereichert wird. Freilich liegen aus frühern Zeiten eine Menge von Beobachtungen vor, aber die erhaltenen Resultate sind theils so unwahrscheinlich, theils bei verschiedenen Chemikern sich geradezu widersprechend, dass man sich gescheut hat, dieselben als feststehende Thatsachen zu betrachten, zumal da in den letzten Decennien bis auf einige, wenige Ausnahmen fast keine Arbeit über diesen Gegenstand erschienen ist. Weder über die Constitution noch über die Zersetzungsproducte, welche bei der Einwirkung der gewöhnlichsten Reagentien gebildet werden, besitzen wir eine nur einigermassen genaue Kenntniss, was ein einziger Blick auf die Literatur hinlänglich beweist. Während z. B. von Löwig und Weidmann*) Producte untersucht sind, welche durch die Einwirkung der Alkalien auf gewöhnlichen Aceton erzeugt werden und auch von Matteucci**) angegeben wird, dass Natron unter heftiger Reaction und starker Wärme-

*) Journ. f. pract. Chem. 21, 54 und Pogg. Ann. 50, 299.

**) Ann. de Chim. et Phys. 49, 210.

entwickelung auf Aceton einwirke, behauptet Liebig in derselben Arbeit, in welcher er zuerst die wahre Zusammensetzung des Acetons veröffentlicht*), dass concentrirte Kalilauge und festes Kalihydrat weder in der Kälte, noch in der Hitze im geringsten auf Aceton einwirken und dass weder dadurch die Scheidung einer öligen Substanz noch sonst eine Färbung oder Veränderung bewirkt werde.

Diese Unsicherheit in den meisten Angaben war es hauptsächlich, welche mich zu dem Wunsche veranlasste, durch die Wiederaufnahme der Untersuchung einen Stein zur Ausfüllung dieser Lücke in der Kenntniss der Fettsäurereihe beizutragen. Ich beschränkte mich hierbei ausschliesslich auf das hervorragendste Glied der Acetone, auf den Aceton der Essigsäure, weil einerseits dieser am leichtesten in grösserer Menge zu erhalten ist und andrerseits aus der Kenntniss seiner Zersetzungsproducte die der übrigen Acetone, wenigstens der homologen, mit ziemlicher Gewissheit vorausgesagt werden können.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Limpricht ausgeführt. Mit inniger Freude ergreife ich die Gelegenheit, diesem meinen hochverehrten Lehrer sowohl für den grossen Antheil, welchen er an meiner wissenschaftlichen Ausbildung im Allgemeinen genommen hat, wie auch besonders für die Rathschläge, welche er mir bei der Ausführung

*) Ann. d. Pharm. 1, 226.

dieser Arbeit ertheilt hat, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde von Courtenvaux und bald darauf von Monnet, Lassonne und Andern das Auftreten eines eigenthümlichen Körpers bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze bemerkt. Etwa 50 Jahre später stellte Chennevix *) eine Untersuchung dieses Körpers an, den er mit dem Namen „esprit pyro-acétique“ bezeichnete, und beschränkte sich hierbei nicht allein auf die Eigenschaften desselben, sondern er untersuchte auch schon sein Verhalten bei der Einwirkung der gewöhnlichen Reagentien, der Schwefelsäure, des Kali's, der Salpetersäure und der Salzsäure. Bei diesen Versuchen ging er, genau wie es später von Kane geschah, von der Ansicht aus, der Aceton sei ein Alkohol und müsse, wie der gewöhnliche Alkohol mit Säuren Aether bilden. So schwierig eine solche Untersuchung zu jenen Zeiten war und so wenig auch im Allgemeinen auf die erhaltenen Resultate zu geben ist, so ist es doch bemerkenswerth, dass Chennevix durch diese Versuche schon darauf hingeführt wurde, dass der Aceton nicht zu den Alkoholen zu rechnen sei, wenn er auch einige Eigenschaften mit diesen gemein habe. Die erste Analyse des Acetons wurde im Jahre 1831 von Mat-

*) Gilbert's Ann. 32, 156.

teucci *) ausgeführt, welcher in Folge derselben die Zusammensetzung des Acetons durch die Formel $C_{10}H_6O_4$ ausdrückte und denselben als eine Verbindung von 1 Atom Essigsäure, 1 Atom Wasser und 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs C_6H_2 betrachtet. Dumas **) erklärt sich, ebenfalls veranlasst durch eine unrichtige Analyse für die Ansicht, der Aceton sei eine Art Essigäther. Erst durch Liebig's Untersuchungen ***) gelangte man zu der Kenntniss der wahren Zusammensetzung des Acetons. Kane †) verdoppelt in Folge der Dampfdichte Bestimmung die von Liebig aufgestellte Formel C_3H_3O und verwirft, da er glaubt, dass der Aceton in allen Reactionen denselben allgemeinen Gesetzen wie der Holzgeist und der Weingeist folge, die Namen „Aceton" und „Pyroacetic Spirit" und will dafür den nach seiner Ansicht mehr rationellen Namen „Mesitic Alkohol" einführen. Obwohl Kane selbst schon die Beobachtung machte, dass dem Acetone gerade die characteristische Eigenschaft der Alkohole abgehe, mit Braunstein und Schwefelsäure eine Säure zu liefern, so liegt doch bei allen seinen Untersuchungen die Annahme des Acetons als Alkohol mit dem Radical C_6H_5 zu Grunde und gerade diese irrige Voraussetzung mag wohl die Ursache sein, dass er auch die meisten der erhaltenen Producte von einem

*) Ann. de Chim. et Phys. 46, 429.

**) Ann. de Chim. et Phys. 49, 209.

***) Ann. de Pharm. 1, 223 und Pogg. Ann. 24, 285.

†) Journ. f. pract. Chemie. 15, 129 u. Pogg. Ann. 44, 473.

falschen Gesichtspuncte aus betrachtete. Löwig und Weidmann*) treten zwar der von Kane aufgestellten Ansicht entgegen, aber der von ihnen gemachte Vorschlag, dem Aceton die Formel C_3H_3O wiederzugeben und ihn als Oxyd eines unbekannten Kohlenwasserstoffs C_3H_3 zu betrachten, trägt noch viel mehr als Kane's Ansicht, den Stempel der Unwahrscheinlichkeit an sich und steht in weit entschiedenerm Widerspruch mit der allgemeinen Ansicht über die Constitution organischer Verbindungen. Chancel**) betrachtet den Aceton als eine Verbindung des Aldehyds mit einem Kohlenwasserstoff C_2H_2. Eine weit grössere Wahrscheinlichkeit, als diese Ansicht hat aber entschieden die Gerhardt'sche***) für sich, dass der Aceton ein Aldehyd sei, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Methyl, C_2H_3, substituirt sei. Für diese Ansicht spricht ausser mancher Aehnlichkeit im Verhalten mit dem Aldehyde (z. B. gegen zweifach schwefligsaure Alkalien), besonders die Zersetzung des Acetons mit Natronkalk, wodurch er in die beiden dem Aldehyd und dem Alkoholradical entsprechenden Säuren, also in Essigsäure und Ameisensäure zerfällt; vor allen Dingen aber die ganz in neuerer Zeit von Friedel†) gemachte Entde-

*) Journ. f. pract. Chem. 21, 64.

**) Compt. rend. T. 29, 1580.

***) Chim. organ. IV, 673.

†) Compt. rend. T. 46, 1165 im Auszuge: Chem. Centralblatt 1858 N. 34.

ckung, dass bei der Einwirkung der Salzsäure und Jodwasserstoffsäure der Aceton Essigsäure und Chlor- oder Jodmethyl liefere. Durch diese Arbeit ist die Gerhardt'sche Ansicht fast zur Gewissheit geworden und es fragt sich nur noch, ob die Substitution innerhalb oder ausserhalb des Radicals $C_4H_3O_2$ stattgefunden habe. Die von Limpricht*) dargestellten Verbindungen mit sauren, schwefligsauren Alkalien sprechen entschieden für die erstere Art der Substitution, während wiederum der Umstand, dass Kalium und Natrium keine Wasserstoffentwickelung bewirken, dagegen zu sprechen scheint.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 93, 239.

I. Paraceton.

Obgleich schon von Löwig und Weidmann*) die Beobachtung gemacht war, dass bei der Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf Aceton kein permanentes Gas entwickelt werde, so veranlasste mich doch die Unsicherheit, welche sich in den meisten der bisher erhaltenen Resultate zu erkennen giebt, zu einer Wiederholung dieses Versuches. Der Plan, welchen ich hierbei verfolgte, war die Einschaltung eines zweiten Alkoholradicals in die Formel des Acetons, welche mit grosser Wahrscheinlichkeit gelingen musste, wenn sich überall eine Verbindung von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ Na \end{matrix}\right\}$ darstellen liess und die Möglichkeit einer solchen Verbindung liess sich um so eher vermuthen, da nach Ebersbach's Untersuchungen**) zwar nicht der Aceton, wohl aber der im Verhalten ähnliche

*) Journ. f. pract. Chem. 21, 54 und Pogg. Ann. 50, 299.

**) Dissertation. Göttingen 1857.

Aldehyd der Valeriansäure mit Kalium und Natrium bestimmt charakterisirte Verbindungen eingeht, welche beim Behandeln mit Jodäthyl einen Körper, wie der von mir beabsichtigte liefern.

Zu diesem Zwecke wurde in einer Retorte so lange Natrium in Aceton eingetragen, als noch Einwirkung stattfand. Die Flüssigkeit erhitzte sich stark und erfüllte sich anfangs mit Flocken eines blendend weissen, galatinösen Körpers; bei fernerm Eintragen von Natrium verwandelte sich aber die ganze Masse in einen dicken Brei, welcher besonders in der Nähe der Oberfläche eine rothbraune Färbung annahm. Als die Einwirkung des Natriums aufgehört hatte, wurde die breiartige Masse mit Jodäthyl übergossen und anfangs bei ganz gelinder Temperatur destillirt. Der Erfolg entsprach meinen Erwartungen nicht. Das erhaltene Destillat war nur ein Gemisch von Aceton mit Jodäthyl. Als bei niedriger Temperatur nichts mehr überdestillirte, wurde das Feuer bedeutend verstärkt und die Vorlage gewechselt. Die Destillation, welche von neuem begann, lieferte jetzt ein gelblich gefärbtes, sehr dickflüssiges Oel, welches nach ungefähr zweistündigem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrte. Die gleich anfangs gehegte Vermuthung, dass das Jodäthyl bei der Bildung dieses Körpers ganz ohne Einfluss sei und dass derselbe auch entstehen werde, wenn man den mit Natrium erhaltenen Brei für sich der Destillation unterwürfe, bestätigte sich vollständig. Anfangs ging bei dieser Destillation viel unzersetzter Aceton

über, aber bald zeigten sich im Halse der Retorte schwerere Oeltropfen. Jetzt wurde die Vorlage gewechselt und bei bedeutend verstärktem Feuer der Retorteninhalt fast bis zur Trockene abdestillirt. Das so erhaltene zweite Destillat lieferte in einem offenen Gefässe der freiwilligen Verdunstung überlassen nach kürzerm oder längerm Stehen jedesmal eine ziemliche Quantität Crystalle, die in einem dicken gelben Oel gebettet waren. Sie wurden mehrfach zwischen Papier abgepresst und da sie die Eigenschaft besassen schon bei niedriger Temperatur zu schmelzen und sich unzersetzt destilliren zu lassen, mehrmals der Destillation unterworfen. Auf diesem Wege war es aber unmöglich, sie in der zur Analyse erforderlichen Reinheit zu erhalten, denn nach zwei- bis dreimaliger Destillation zeigten sie beim Lösen in Wasser immer noch Spuren eines anhängenden Oeles. Zu einem glücklichern Resultate führte der Versuch sie aus ganz wenigem siedenden Wasser umzucrystallisiren. Aus dieser Lösung schieden sie sich in grossen, vollkommen wasserklaren und durchsichtigen, von einander isolirten, quadratischen Tafeln ab, welche mehrfach, besonders beim freiwilligen Verdunsten der erkalteten Lösung, von der Grösse eines halben Quadratzolls erhalten wurden. Diese schön ausgebildeten Crystalle enthielten augenscheinlich Crystallwasser, denn wenige Augenblicke der Luft ausgesetzt und bisweilen schon während des Abpressens verloren sie ihre Durchsichtigkeit und zeigten besonders wenn sie einige Zeit

über Schwefelsäure gestanden hatten, ein völlig verwittertes Ansehen. Trotz dieser leichten Abgabe des Crystallwassers war doch eine directe Bestimmung desselben unmöglich, weil beim Stehen über Schwefelsäure die Crystalle selbst sich in kurzer Zeit vollständig verflüchtigten. Aus diesem Grunde wurden die aus wässriger Lösung erhaltenen Crystalle nur mehrfach stark zwischen Papier abgepresst und dann sofort der Analyse unterworfen. Diese ergab für die Zusammensetzung die empirische Formel $C_6 H_{12} O_8$ (Analyse I).

Sowohl diese Formel, wie das feststehende Factum, dass die Crystalle Crystallwasser enthalten und mehrere Analysen, welche mit Portionen ausgeführt wurden, die längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatten (3 Analysen von Portionen die verschieden lange über Schwefelsäure gestanden hatten, gaben 52,6 — 58,9 und 60% Kohlenstoff, während die Formel $C_6 H_6 O_2$ 62,1% verlangt) berechtigen sehr zu der Annahme, dass dieser merkwürdige Körper nur eine andere Modification des Acetons mit 6 Atomen Crystallwasser sei, dass ihm also die rationelle Formel $C_6 H_6 O_2 + 6$ aq. zukomme.

Um hierüber Gewissheit zu erhalten wurden, in der Vermuthung, dass das Crystallwasser erst beim Umcrystallisiren aus Wasser aufgenommen werde, die ursprünglichen Crystalle nur durch Waschen mit völlig wasserfreiem Aether, in welchem sie selbst sehr schwer, die verunreinigenden öligen Substanzen aber

leicht löslich sind, gereinigt, sodann rasch zwischen Papier abgepresst und analysirt. Das Resultat dieser Analyse (II), stimmte ziemlich gut mit dem bei der Analyse der wasserhaltigen Crystalle gefundenen überein. Offenbar muss also das Crystallwasser durch die Einwirkung des Natriums gebildet und schon im Destillate vorhanden sein.

Ein Versuch den reinen aus wässriger Lösung erhaltenen Crystallen dadurch das Crystallwasser zu entziehen, dass sie mit einer dicken Schicht frisch geschmolzenen Chlorcalciums bedeckt der Destillation unterworfen wurden, misslang ebenfalls, weil die zum Verflüchtigen der Crystalle nöthige Temperatur so hoch war, dass das Chlorcalcium kein Wasser zurückhalten konnte. Das Destillat, ein völlig farbloses, dickflüssiges Oel zeigte zwar keine Spur von Wasser und erstarrte in kurzer Zeit zu einer Crystallmasse von zolllangen, dünnen, durchsichtigen Nadeln, die also im Aeussern sehr verschieden von den aus wässriger Lösung erhaltenen quadratischen Tafeln waren, aber schon nach wenig Stunden selbst im gut verschlossenen Gefäss zu verwittern begannen und jetzt rasch der Analyse (III) unterworfen, keine Verschiedenheit in der Zusammensetzung von den Crystallen zeigten, welche zu der Destillation angewandt waren.

Wasserfreie Phosphorsäure schien zum Entziehen des Crystallwassers nicht anwendbar, weil diese, wie ein Versuch zeigte, auch zersetzend auf wasserfreien Aceton einwirkt.

Analysen.

I. 0,2545 Gr. der aus wässriger Lösung erhaltenen und nur zwischen Papier abgepressten Crystalle gaben

0,3005 Gr. Kohlensäure = 0,08195 Gr. C
und 0,263 Gr. Wasser = 0,02922 Gr. H

II. 0,2245 Gr. der mit wasserfreiem Aether gewaschenen Crystalle gaben

0,273 Gr. Kohlensäure = 0,07445 Gr. C
und 0,232 Gr. Wasser = 0,02578 Gr. H

III. 0,238 Gr. der mit Chlorcalcium behandelten Crystalle gaben

0,283 Gr. Kohlensäure = 0,07718 Gr. C
und 0,250 Gr. Wasser = 0,02777 Gr. H

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	36 =	32,1%	32,2%	33,1%	32,4%
H_{12}	12 =	10,7%	11,5%	11,5%	11,6%
O_8	64 =	57,2%			
	112	100			

Wegen des Misslingens aller Versuche, die Crystalle ohne Crystallwasser zu erhalten, hatte ich bereits die Hoffnung aufgegeben, den directen Beweis für die Richtigkeit der vorhin über die wahre Zusammensetzung dieses Körpers aufgestellten Vermuthung führen zu können, als ich durch Zufall auf einem ganz andern Wege zu diesem Resultate gelangte.

Staedeler*) will durch die Einwirkung von Ammoniak auf Aceton eine organische Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_2$ erhalten haben, eine Base, welche zum Aceton in demselben Verhältniss stehe, wie das Amarin zum Bittermandelöl und welche er mit dem Namen Acetonin belegt. Obgleich im hiesigen Laboratorium bereits mehrfach und jedesmal erfolglos der Versuch gemacht war, diese Base darzustellen, so schien mir dieselbe, wenn sie wirklich existirte, doch von so grossem Interesse, dass ich beschloss, den Versuch nochmals zu wiederholen und hierbei streng nach Staedeler's Vorschrift zu verfahren.

Völlig reiner, wasserfreier Aceton wurde mit trocknem Ammoniakgas gesättigt und darauf in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Tage im Wasserbade auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Röhren zeigten sich jedesmal an den innern Wänden deutliche Spuren von Crystallisation. Der Inhalt der Röhren, welcher sich während des Erhitzens gelb gefärbt hatte, wurde in eine Retorte geschuttet und vorsichtig bei ganz gelinder Wärme zur Entfernung des unzersetzten Acetons destillirt. Sobald das Thermometer auf 70° gestiegen war, wurde die Destillation unterbrochen und der Retorteninhalt sodann in einem weiten nur mit Papier bedeckten Gefäss der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich ein

*) Nachr. v. d. G. A. Univ. und der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen N. 9 vom 20. Juni 1853.

dicker Syrup gebildet, welcher den von Staedeler angegebenen urinösen Geruch an sich trug, aber nicht farblos, sondern tief braun gefärbt war. Die wässrige Lösung dieses Syrups gab mit Salzsäure und Platinchlorid einen orangegelben Niederschlag von mikroskopischen Crystallen, welche unlöslich in Aether, löslich in siedendem Wasser und siedendem Weingeist waren, dem etwas Salzsäure beigemischt worden war. Diese Eigenschaften stimmten mit den von Staedeler angegebenen Eigenschaften des Platindoppelsalzes seiner organischen Base, aber eben so gut mit denen des Platinsalmiaks überein und als letztern gab der Niederschlag sich denn auch sowohl dadurch, dass er mit Kali übergossen schon in der Kälte Ammoniak entwickelte, wie durch eine ausgeführte Analyse zu erkennen.

0,259 Gr. Substanz gaben

0,112 Gr. Platin = 43,24 %

Die Formel des Platinsalmiaks verlangt 44,2 % während von der Formel $C_{18}H_{19}N_2Cl + PtCl_2$ nur 27,4 % gefordert werden.

Die von diesen Crystallen abfiltrirte Mutterlauge gab beim Verdunsten im Wasserbade keine Crystalle mehr, sondern hinterliess nur einen zähen, fast schwarz gefärbten Syrup, welcher, in Weingeist gelöst beim Einleiten von Schwefelwasserstoff noch einen Niederschlag von Schwefelplatin gab; ein Beweis, dass es nicht an Platin zur Bildung des Doppelsalzes gefehlt hat.

Die Darstellung eines zweifach oxalsauren Salzes gelang eben so wenig. Aus der nach Staedeler's Vorschrift siedend mit Oxalsäure versetzten weingeistigen Lösung des Syrups schieden sich beim Erkalten und zumal beim Abdampfen Crystalle ab, welche aber nur reine Oxalsäure waren. Sie zeigten beim Erhitzen auf dem Platinblech keine Spur von Verkohlung und ihre concentrirte, sauer reagirende Lösung schied mit Kali versetzt kein Acetonin ab.

Da der Syrup, wie die Bildung des Platinsalmiaks zeigte, noch freies Ammoniak enthalten musste, so wurde er von neuem der freiwilligen Verdunstung überlassen und jetzt schieden sich nach acht- bis zehntägigem Stehen grosse, durchsichtige, regelmässig quadratische Crystalltafeln daraus ab, welche im Aeussern die grösste Aehnlichkeit mit den durch Einwirkung von Natrium auf Aceton und nachheriger Destillation erhaltenen Crystallen hatten, sich von diesen aber sowohl durch ihre weit leichtere Löslichkeit in Aether, als auch dadurch merklich unterschieden, dass sie an der Luft nicht undurchsichtig wurden. Sie wurden zwischen Papier abgepresst, durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether völlig gereinigt und analysirt.

0,115 Gr. Substanz gaben
0,2605 Gr. Kohlensäure = 0,07105 Gr. C
und 0,112 Gr. Wasser = 0,01244 Gr. H

	Berechnet		Gefunden
C_6 — 36	= 62,1%		61,8%
H_6 — 6	= 10,3%		10,8%.
O_2 — 16	= 27,6%		
58	100		

Diese Analyse und die grosse Aehnlichkeit in der Crystallform und den andern Eigenschaften zeigen deutlich, in welchem Verhältniss diese Crystalle zu den früher analysirten stehen. Sie unterscheiden sich von diesen nur dadurch, dass sie kein Crystallwasser enthalten und sind somit die eigentliche crystallisirte Modification des Acetons. Die Existenz dieses Körpers, welche ich zur Genüge bewiesen zu haben glaube, ist um so interessanter, da dadurch wiederum die Aehnlichkeit des Acetons mit dem Aldehyd hervortritt, bei dem schon vor längerer Zeit isomere krystallisirte Verbindungen der Metaldehyd und Elaldehyd von Liebig*) und Fehling**) dargestellt sind. Indirect wird hierdurch also wieder die Wahrscheinlichkeit der Ansicht vermehrt, dass der Aceton nur ein substituirter Aldehyd sei.

Die Bildung der wasserfreien Crystalle, welchen ich den Namen „Paraceton“ geben möchte, scheint von ganz besondern Verhältnissen, vielleicht von der Länge des Erhitzens im Wasserbade, abzuhängen, denn es glückte keineswegs jeder Versuch, sie darzustellen, wiewohl sich jedesmal nach ein- bis zweitägigem Erhitzen im Innern der Röhren beim Erkalten deutliche Crystallbildung zeigte.

Leider war es aus diesem Grunde nicht möglich, eine genügende Quantität dieses Körpers zu erhalten um eine genauere Untersuchung anzustellen. Ein

*) Ann. d. Pharm. 14, 141.
**) Ann. d. Pharm. 27, 319.

Versuch durch Erhitzen bis 250° im zugeschmolzenen Rohre den gewöhnlichen Aceton zu regeneriren gelang nicht. Die reinen, farblosen Krystalle wurden bei dieser Temperatur in ein gelbes, dickflüssiges Oel umgewandelt, welches beim Erkalten nicht wieder erstarrte.

Die wasserfreien Crystalle lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether und schmelzen ungefähr bei 50°.

Die Verbindung des Paracetons mit 6 Atomen Crystallwasser konnte auf dem oben beschriebenen Wege in beliebiger Menge erhalten werden, denn jeder Versuch sie darzustellen, gelang; da aber die Entziehung des Crystallwassers nicht möglich war, so eigneten sie sich nicht zu einer genauen Bestimmung des Siedepuncts und der Dampfdichte. Der ungefähre Siedepunct liegt bei 200°, der Schmelzpunct der wasserhaltigen Crystalle wurde constant bei 42° beobachtet. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, etwas schwieriger in kaltem Wasser und schwer löslich in Aether. Ihre Crystallisation aus wässriger Lösung wird durch starke Abkühlung und Hineinlegen eines einzigen Crystalles sehr befördert. Eine Verbindung mit zweifach schwefligsauren Alkalien konnte ich nicht erhalten. In einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron lösten die Crystalle sich in der Kälte gar nicht und aus der heissen Lösung schieden sie sich beim Erkalten unverändert wieder ab.

2. Einwirkung des kaustischen Kalks auf Aceton.

Von Löwig und Weidmann*) wurden zuerst die Zersetzungsproducte näher studirt, welche bei der Einwirkung der Alkalien auf Aceton entstehen. Das Hauptproduct, welches ihren Untersuchungen zufolge gebildet wird, ist ein über 200° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{12} H_9 O$, welches sie Xylitöl nennen, ein Körper, dessen Entstehung aus Aceton sich also leicht durch die Annahme erklären lässt, dass das Kali zwei Atomen Aceton drei Atome Wasser entziehe. Hiernach scheint es, als ob die Alkalien ganz in ähnlicher Weise, wie die Schwefelsäure, nur Wasser entziehend, auf Aceton einwirken. Freilich ist unter den Producten, welche von Kane**) und in neuerer Zeit von Hoffmann***) und Hlasiwetz†)

*) Journ. f. pr. Chem. 21, 54 u. Pogg. Ann. 50, 299.

**) Journ. f. pr. Chem. 15, 131 u. Pogg. Ann. 44, 474.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 71, 121.

†) Ber. d. kais. Academie zu Wien 21, 225.

durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Aceton erhalten wurden, kein Körper von der Zusammensetzung $C_{12} H_9 O$ nachgewiesen worden, aber die Untersuchung von Hoffmann lässt es sehr vermuthen, dass sich neben dem Mesitylen (Mesitilöl nach Hoffmann), dessen Siedepunct zwischen 155 und 160° liegt, noch ein über 200° siedendes Product gebildet hat, denn das rohe Oel, welches Hoffmann bei der Destillation mit Schwefelsäure erhielt, siedete zwischen 100° und 250° und durch fractionirte Destillation wurde aus diesem nur das Mesitylen abgeschieden. Schweizer und Weidmann*) erhielten das Xylitöl bei der Einwirkung des Kali's, wie der Schwefelsäure auf einen im rohen Holzgeist enthaltenen Körper, welchem sie den Namen Xylit und die höchst unwahrscheinliche Formel $C_6 H_6 O_2 ½$ gaben. Dieser Xylit gleicht aber in der Eigenschaft, sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen zu mischen, im Siedepunct, specifischem Gewicht und in seinen Zersetzungen so sehr dem Aceton, dass man wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit ihn als einen nur etwas verunreinigten Aceton betrachten kann, wie dies denn auch später durch eine neue Untersuchung der im rohen Holzgeist enthaltenen Körper von Völckel**) mit ziemlicher Gewissheit nachgewiesen ist. Wenn es somit auch als ziemlich feststehend betrachtet werden kann, dass das-

*) Journ. f. pr. Chem. 23, 14.

**) Pogg. Ann. 82, 496 u. Ann. d. Chem. u. Pharm. 80, 307.

selbe Product, welches Kali erzeugt, auch durch Einwirkung der Schwefelsäure entsteht, so ist doch bisher umgekehrt weder das Auftreten des sogenannten Mesityloxyds noch des Mesitylens, welche Kane und Hoffmann mit Schwefelsäure erhielten, unter den von Alkalien bewirkten Zersetzungsproducten nachgewiesen worden und wenn sich auch das Nichtauftreten des Mesitylens dadurch erklären liesse, dass die Alkalien die Wasser entziehende Kraft nicht in dem Grade, wie die concentrirte Schwefelsäure besitzen, so ist doch, wenn Xylitöl gebildet wird, durchaus kein Grund vorhanden, weshalb nicht ebenfalls das Mesityloxyd, ein Körper von der Zusammensetzung C_6H_5O, also Aceton weniger einem Atom Wasser, gebildet werden sollte.

Dies veranlasste mich zu einer Untersuchung und da bereits von Völckel*) eine Notiz veröffentlicht war, der zufolge gebrannter Kalk längere Zeit mit Aceton in Berührung ähnliche Producte wie Kali „ein über 200° siedendes Oel" liefern sollte, so beschloss ich der grössern Reinlichkeit der Zersetzungen wegen, mich anstatt des Kali's des kaustischen Kalks zu bedienen.

Gut gebrannter Marmor wurde in 3 dicht verschlossenen Gefässen mit so viel reinem Aceton, dass er gerade davon bedeckt war, längere Zeit in Berührung gelassen. Die erste der Flaschen wurde nach

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 82, 63.

zwei, die zweite nach drei und die dritte nach sechs Wochen geöffnet und der trockene, gelb gefärbte Inhalt jedesmal ohne Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen. Die drei einzeln erhaltenen Destillate zeigten bei der abermaligen Destillation ein ganz ähnliches Verhalten, das Thermometer stieg bei jedem von 100° bis auf 250°. Sie wurden deshalb zusammengeschüttet und einer anhaltenden fractionirten Destillation unterworfen. Schon nach zwei- bis dreimaliger Destillation zeigte es sich deutlich, dass das rohe Oel ein Gemisch von zwei verschiedenen Körpern sei, wovon der eine unter 150°, der andere aber erst über 200° sieden musste. Von dem unter 150° übergegangenen Theil gelang es nach mehrtägiger, fractionirter Destillation fast die Hälfte auf den constanten Siedepunct 129° zu bringen. Die Analyse und die Eigenschaften dieses Körpers zeigten deutlich, dass er identisch mit dem von Kane durch Schwefelsäure erhaltenen Mesityloxyd oder Mesitäther ist, und, wenn auch der beobachtete Siedepunct 129° nicht genau mit dem von Kane angegebenen 248° F = 120° C übereinstimmt, so ist doch schon aus dem zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehalt der Kane'schen Analysen (Kane fand 72,79 und 71,74 % C und nicht wie er selbst berechnet 73,60 und 72,72 %) der Schluss zu ziehen, dass sein Mesityloxyd noch mit etwas Aceton verunreinigt war.

Das reine Mesityloxyd ist ein farbloses, wasserklares, stark nach Pfeffermünze riechendes Oel von

sehr brennendem Geschmack. Es brennt mit hellleuchtender Flamme, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Sein spec. Gewicht beträgt bei 23° 0,848, die beobachtete Dampfdichte 3,67 und der corrigirte Siedepunct liegt bei 131°.

Analysen.

I. 0,325 Gr. Sustanz gaben:
0,871 Gr. Kohlensäure = 0,23755 Gr. C
und 0,300 Gr. Wasser = 0,03333 Gr. H
II. 0,145 Gr. Substanz gaben:
0,389 Gr. Kohlensäure = 0,1061 Gr. C
und 0,1355 Gr. Wasser = 0,01505 Gr. H

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{12} — 72	= 73,4%	73,1%	73,2%
H_{10} — 10	= 10,2%	10,3%	10,4%
O_2 — 16	= 16,4%		
98	100		

Bestimmung des spec. Gewichts.

Fläschchen mit Substanz = 3,6265 Gr.
„ „ Wasser = 4,054 Gr.
„ leer = 1,226 Gr.
Temperatur 23°

Also $S = \frac{3{,}6265 - 1{,}226}{4{,}054 - 1{,}226} = 0{,}848.$

Correction des Siedepuncts.

Stand des Retortenthermometers	129°
In der Mitte des Korkes	0°
Stand des Correctionsthermometers	32°
Corrigirter Siedepunct	$= 129^{0} + 2^{0} = 131^{0}$ *)

Bestimmung der Dampfdichte

Ballon mit Luft gefüllt . .	80,190	Gr.
„ nach dem Zuschmelzen	80,499	„
Temperatur beim Zuschmelzen	178°	„
„ der Luft . . .	20°	„
Inhalt des Ballons	185 CC	

Luft blieb nicht zurück.

Die Differenz (P) der beiden Wägungen des mit Dampf und des mit Luft gefüllten Ballons giebt an, wie viel der Dampf mehr wiegt, als das gleiche Volumen trockener Luft. Das Gewicht dieser Luft ist aber $=$ Vn wenn V den Inhalt des Ballons und n das Gewicht von 1 CC Luft bei der während des Wägens beobachteten Temperatur ausdrückt. Das absolute Gewicht des den Ballon ausfüllenden Dampfes ist also $=$ P $+$ Vn.

Das spec. Gewicht des Dampfes erhält man, wenn man das absolute Gewicht durch das Gewicht eines gleichen Volumens trockener Luft von der beim Zuschmelzen beobachteten Temperatur dividirt. Bezeichnen

*) nach Kopp's Tabelle, Ann. der Chem. und Pharm. 94, 263.

wir das Gewicht von 1 CC Luft, bei dieser Temperatur mit n' so ist die Dampfdichte

$$s = \frac{P + Vn}{Vn'}$$

und also in diesem speciellen Falle

$$s = \frac{0{,}309 + 185 . 0{,}0012932\frac{7}{29}\frac{3}{3}}{185 . 0{,}0012932\frac{7}{45}\frac{3}{1}} = \frac{0{,}309 + 0{,}222877}{0{,}144796} = 3{,}673$$

Bei einer Verdichtung auf 4 Volumen beträgt die für die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ berechnete Dampfdichte 3,39. Die Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Werthe hat vielleicht ihren Grund darin, dass die angewandte Substanz nicht so absolut rein war, wie es zu diesen Bestimmungen nöthig ist, vielleicht aber auch in der den Siedepunct zu wenig übersteigenden Temperatur beim Zuschmelzen; jedenfalls aber erhellt aus dieser Bestimmung, wie überhaupt schon aus den unpaaren Atomzahlen, dass die von Kane aufgestellte Formel C_6H_5O verdoppelt werden muss.

Die Hoffnung aus den Zersetzungsproducten dieses merkwürdigen Körpers einige Aufschlüsse über seine Constitution zu erhalten, schlug fehl.

Salpetersäure, zumal aber ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandeln unter starker Erwärmung das Mesityloxyd in eine braune, zähe, harzähnliche Masse, die in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht löslich ist, sich aber aus dieser Lösung beim Verdunsten ebenso unrein, wie vorher wieder ausscheidet.

Chlor wirkt heftig auf Mesityloxyd ein und bildet

damit ein anfangs farbloses Oel, welches schwerer als Wasser ist. Ein Versuch, dieses Oel, nachdem es mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet war, durch Destillation zu reinigen, misslang vollständig, denn die einzelnen dunkelgefärbten Destillate hinterliessen bei jeder abermaligen Destillation bedeutende kohlige Rückstände. Es wurde deshalb ein Theil des nicht destillirten Oels nur gewaschen und getrocknet und einige Tage neben festes Kalihydrat gestellt. Das anfangs farblose Oel nahm in kurzer Zeit eine dunkelbraune Farbe an und ergab jetzt bei einer Chlorbestimmung 45,4 % Cl. Dies lässt vermuthen, dass dem Körper die Formel $C_{12}H_8Cl_2O_2$ zukomme, wiewohl diese nur 42,5 % Cl verlangt.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien geht das Mesityloxyd keine Verbindung ein. Trotz mehrtägigen Stehens und oft wiederholten Schüttelns mit einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsauren Natron blieb das Oel völlig unverändert auf der Oberfläche. Dieser Umstand ist deswegen wichtig, weil er beweist, dass die von Heintz*) ausgesprochene Behauptung, das Mesityloxyd sei identisch mit dem sogenannten Dumasin, irrig ist, denn das letztere, welches überhaupt im Siedepunct, Geruch und in den sonstigen Eigenschaften sich merklich vom Mesityloxyd unterscheidet, geht, wie ich hernach zeigen werde, eine gut crystallisirende Verbindung mit saurem, schwefligsauren Alkali ein.

*) Pogg. Ann. 68, 277.

Eben so wenig ist an eine Identität des Mesityloxyds mit dem isomeren Allyläther zu denken, denn dieser siedet nach den Untersuchungen von Cahours und Hoffmann*) schon bei 82° und zeigt sich auch in fast allen übrigen Eigenschaften wesentlich verschieden.

Der zweite über 200° siedende Theil des durch Kalk erhaltenen rohen Oels wurde ebenfalls einer sehr oft wiederholten fractionirten Destillation unterworfen, ohne dass es jedoch gelang ein farbloses, ganz constant siedendes Product abzuscheiden. Nach zwei- bis dreitägiger Destillation waren die einzelnen Destillate immer noch schwach gelb gefärbt und hinterliessen bei jeder erneuerten Destillation einen, wenn auch unbedeutenden, braunen Rückstand, was offenbar von einer geringen Zersetzung herrühren muss, welche der Körper bei der Destillation erleidet. Das zwischen 210 und 220° aufgefangene Destillat war an Quantität bei weitem das bedeutendste und diesem zunächst folgte der zwischen 220 und 230° übergegangene Theil. Beide Portionen wurden der Analyse unterworfen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, 290.

I. 0,1975 Gr. des zwischen 210 u. 220° siedenden Oels gaben
0,562 Gr. Kohlensäure = 0,15327 Gr. C
und 0,181 Gr. Wasser = 0,02012 Gr. H
II. 0,399 Gr. des zwischen 220 u. 230° siedenden Oels gaben
0,1405 Gr. Kohlensäure = 0,31105 Gr. C
und 0,3535 Gr. Wasser = 0,03928 Gr. H

Berechnet					Gefunden	
					I.	II.
C_{12}	72 = 80,9%	C_{18}	108 = 78,3%		77,6%	78,0%
H_9	9 = 10,1%	H_{14}	14 = 10,2%		10,2%	9,8%
O	8 = 9,0%	O_2	16 = 11,5%			
	89 100		138 100			

Die Uebereinstimmung in den beiden Analysen beweist, dass das Product, welches mit Kalk erhalten wird, nicht, wie Völckel meint, das von Löwig und Weidmann analysirte Xylitöl $C_{12}H_9O$, wohl aber ein ganz ähnlicher Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_2$ ist, welcher ebenfalls durch blosse Wasserentziehung gebildet zu sein scheint. Während bei der Bildung des Xylitöls, dessen Formel ohne Frage verdoppelt und $C_{24}H_{18}O_2$ geschrieben werden muss, 4 Atome Aceton 6 Atome Wasser abgeben, entsteht dieser Körper dadurch, dass drei Atomen Aceton 4 Atome Wasser entzogen werden.

Es erhellt aus diesen Versuchen, dass die Art und Weise, wie concentrirte Schwefelsäure, kaustische

Alkalien und kaustischer Kalk auf Aceton einwirken, im Allgemeinen dieselbe ist, dass aber je nach dem Grade, in welchem den einzelnen Agentien die Wasser anziehende Kraft zukommt, eine ganze Reihe verschiedener Producte entsteht. Das erste Glied dieser Reihe ist das Mesityloxyd, oder wenn wir Schweizer und Weidmann's Xylit als identisch mit dem Aceton annehmen dürfen, vielleicht die von diesen Chemikern *) durch Einwirkung von Kali erhaltene Xylitnaphta, welcher sie zwar die Formel $C_6H_6O_1{}^1/_2$ geben, die aber nach Völckel **) die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_3$ ($= C_{24}H_{22}O_6$) haben soll, während das letzte Glied der von Kane ***), Cahours †), Hoffmann und Maule ††) näher untersuchte Kohlenwasserstoff Mesitylen oder Mesitilöl ist. Nach den Siedepuncten geordnet stellen sich die bekannten Körper dieser Reihe auf folgende Weise dar:

---

*) Journ. f. pract. Chem. 23, 14.

**) Ann. der Chem. und Pharm. 80, 307 und Pogg. Ann. 82, 496.

***) Journ. f. pr. Chem. 15, 131 u. Pogg. Ann. 44, 474.

†) Compt. rend. 24, 555.

††) Ann. der Chem. u. Pharm. 71, 129 u. 137.

Xylitnaphta	$(C_{24}H_{22}O_6) = 4Ac. \div 2HO$	Siedep.	110-120 (Völckel.)
Mesityloxyd	$(C_{12}H_{10}O_2) = 2Ac. \div 2HO$	„	129° (eigne Beob.)
Mesitylen	$(C_{18}H_{12}) = 3Ac. \div 6HO$	„	135° (Kane) 155-160° (Hoffm.)
MitKalk erhaltener Körper	$(C_{18}H_{14}O_2) = 3Ac. \div 4HO$	„	210-220 (eigne Beob.)
Xylitöl	$(C_{24}H_{18}O_2) = 4Ac. \div 6HO$	„	über 200° (Löwig und Weidm.)

Ueber die Constitution der Körper dieser eigenthümlichen Reihe, so wie über das Verhältniss, in welchem sie zu einander stehen, lässt sich bis jetzt wohl kaum eine Vermuthung hegen. Die Möglichkeit ist vorhanden, dass der Körper $C_{18}H_{14}O_2$ zu dem Kohlenwasserstoffe Mesitylen $(C_{18}H_{12})$ in demselben Verhältniss stehe, wie der Weingeist zum ölbildenden Gas, jedoch kann dies bis jetzt nur als eine Möglichkeit hingestellt werden, denn die geringen Mengen, welche ich von diesem Körper selbst bei Anwendung grosser Mengen Acetons erhielt, erlaubten mir nicht, ausgedehntere Versuche in dieser Richtung anzustellen.

3. Einwirkung des Chlors auf Aceton.

Der Erste, welcher Chlorgas auf Aceton einwirken liess, war wohl Matteucci*). In dem öligen Producte, welches er erhielt, konnte er aber das Chlor nicht nachweisen und stellte deshalb die eigenthümliche Vermuthung auf, dasselbe sei ein Kohlenwasserstoff, analog dem Naphtalin und höchst wahrscheinlich identisch mit dem durch Kali erhaltenen Oele. Diese seltsame Ansicht veranlasste Liebig**) zu einer nähern Untersuchung und einer Analyse des mit Chlor erzeugten Oels, welche aber, wie Liebig ausdrücklich behauptet, kein anderes Interesse haben sollte, als die Irrigkeit der von Matteucci aufgestellten Ansicht zu beweisen und den Chlorgehalt bestimmt darzuthun. Aus diesem Grunde begnügte sich Liebig mit der Veröffentlichung seiner Analyse, ohne selbst daraus Schlüsse auf die Zusammensetzung des entstandenen Körpers zu

*) Ann. de Chim. et Phys. 46, 430.

**) Ann. d. Pharm. 1, 229.

ziehen. Kurze Zeit darauf wurde die Untersuchung von Kane*) wieder aufgenommen. Gestützt auf eine Analyse, die aber im gefundenen Chlorgehalt um mehr, als 4% von der Liebig'schen abweicht, stellte Kane für diesen Körper, den er mit dem Namen „Mesitchloral" bezeichnete, die Formel $C_6 H_4 Cl_2 O_2$ auf. So sehr man sich auch gesträubt hat, die Resultate der Kane'schen Untersuchung als feststehende Facta anzusehen, so gab doch die Wahrscheinlichkeit, welche diese Formel an sich trug, die Veranlassung, dass das Mesitchloral ohne weitere Bestätigung in alle neuern Lehrbücher als Substitutionsproduct des Acetons aufgenommen ist. Mehrere Umstände, der Mangel an Uebereinstimmung in den beiden einzigen Analysen, sowie manche Widersprüche, welche sich in den Angaben von Liebig und Kane finden (nach Liebig wird z. B. der Körper durch Schwefelsäure und Aetzkali nicht zersetzt, nach Kane löst er sich schon in der Kälte in Kalilauge vollständig zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche viel Chlorkalium enthält), liessen mich die Sache als noch nicht völlig abgemacht betrachten und meine Zweifel wurden durch die Angabe von Kane, dass das Mesitchloral sich nicht unzersetzt destilliren lasse, noch bedeutend vermehrt, da diese Eigenschaft doch den übrigen Substitutionsproducten des Acetons mit grösserm Chlorgehalt zukommt.

Um Kane's Mesitchloral zu erhalten, liess ich im

*) Journ. f. pract. Chem. 15, 152 und Pogg. Ann. 44, 492.

zerstreuten Lichte trockenes Chlorgas auf vollkommen reinen und wasserfreien Aceton einwirken. Die Absorption des Chlorgases ist mit einer solchen Temperaturerhöhung verbunden, dass eine beständige Abkühlung (durch Eintauchen des Gefässes mit Aceton in ein anderes mit kaltem Wasser gefülltes) nothwendig ist. Erst gegen Ende der Operation, als die Salzsäure-Entwickelung schon bedeutend vermindert war, wurde die Abkühlung unterlassen und jetzt noch so lange Chlor eingeleitet, bis durchaus keine Einwirkung mehr wahrzunehmen und das Product von mechanisch gebundenem Chlorgas gelbgrün gefärbt war. Das so erhaltene Oel wurde anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Es ging fast vollständig zwischen 110 und 175° über und hinterliess nur einen geringen schwarzen Rückstand. Obgleich bei der ersten Destillation die einzelnen Destillate, besonders die zuletzt übergegangenen gefärbt waren, so zeigte es sich doch bald, dass dies nicht von einer Zersetzung des Hauptproductes herrühren konnte, denn schon nach drei- bis viermaliger Destillation wurde weit über die Hälfte des ursprünglichen Oels zwischen 115 und 125° erhalten und dies blieb nicht allein bei wiederholter Destillation völlig farblos, sondern ging auch zum grössten Theil bei dem constanten Siedepunct 120° über. Die Analysen, welche mit diesem Producte ausgeführt wurden, stimmten mit der von Kane gegebenen Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ überein.

I. 0,252 Gr. gaben:
0,2695 Gr. Kohlensäure = 0,0735 Gr. C
und 0,0815 Gr. Wasser = 0,009056 Gr. H
II. 0,193 Gr. gaben:
0,2105 Gr. Kohlensäure = 0,05741 Gr. C
und 0,0645 Gr. Wasser = 0,00717 Gr. H

I. 0,174 Gr. gaben:
0,391 Gr. Chlorsilber = 0,09775 Gr. Cl
II. 0,290 Gr. gaben:
0,643 Gr. Chlorsilber = 0,16075 Gr. Cl

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_6	— 36 =	28,4%	29,1%	29,7%
H_4	— 4 =	3,1%	3,6%	3,7%
Cl_2	— 71 =	55,9%	56,2%	55,4%
O_2	— 16 =	12,6%		
	127	100		

Das Mesitchloral, für welches ich den rationellern Namen „Bichloraceton“ vorschlagen möchte, ist ein farbloses, wasserhelles Oel, von einem durchdringenden, die Augen stark afficirenden und zu Thränen reizenden Geruch und besitzt eine so starke ätzende Eigenschaft, wie fast kein anderer Körper; ein einziger Tropfen auf die Haut gebracht, erzeugt eine tiefe, sehr schmerzhafte Wunde, welche erst nach längerer Zeit wieder heilt. Es ist unlöslich in Wasser, lässt sich aber in jedem Verhältniss mit Weingeist und Aether

mischen. Sein spec. Gewicht beträgt bei 21° 1,236, das spec. Gewicht des Dampfes wurde = 4,32 gefunden; der corrigirte Siedepunct liegt bei 121,5°

Bestimmung des spec. Gewichts.

Fläschchen mit Substanz = 4,7215 Gr.
„ „ Wasser = 4,053 Gr.
„ leer = 1,226 Gr.
Temperatur 21°

$$\text{Also } S = \frac{4{,}7215 - 1{,}226}{4{,}053 - 1{,}226} = 1{,}236.$$

Correction des Siedepuncts.

Stand des Retortenthermometers 120°
In der Mitte des Korkes 0°
Stand des Correctionsthermometers 38°
Corrigirter Siedepunct = 120° + 1,5° = 121,5°

Bestimmung der Dampfdichte

Ballon mit Luft gefüllt . . 61,417 Gr
„ nach dem Zuschmelzen 61,8475 „
Temperatur beim Zuschmelzen 192,5°
„ der Luft . . . 20°
Inhalt des Ballons . . . . 208 CC
Luft blieb nicht zurück.

Berechnet nach der Formel

$$s = \frac{P + Vn}{Vn'}$$

$$s = \frac{0{,}4305 + 208 \,.\, 0{,}001293\frac{2}{2}\frac{7}{9}\frac{3}{3}}{208 \,.\, 0{,}001293\frac{2}{4}\frac{7}{6}\frac{3}{3}\frac{0}{5}} = 4{,}32.$$

Bei einer Verdichtung auf 4 Volumen beträgt die für die Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ berechnete Dampfdichte 4,39.

Durch kaustische Alkalien, durch Barythydrat und selbst durch trockenes Ammoniakgas wird der Bichloraceton unter starker Wärmeentwickelung und Ausscheidung der entsprechenden Chlormetalle zersetzt. Bei Anwendung concentrirter Lösungen der Alkalien bildeten sich braune Flüssigkeiten, welche beim Abdampfen im Wasserbade eine nicht crystallisirende, fast schwarz gefärbte, theerartige Masse hinterliessen, die nicht zu reinigen war. Eben so wenig gelang es Aufschluss über das durch Ammoniakgas gebildete Zersetzungsproduct zu erhalten, denn die mit sehr viel Salmiak verunreinigte dunkelgefärbte, teigartige Masse verkohlte beim Versuche sie zu destilliren.

So sehr sich auch der Bichloraceton durch diese ungemein leichte Zersetzbarkeit von den meisten übrigen Chlorsubstitutionsproducten unterscheidet, so liefert doch der Umstand, dass er sich genau so, wie der Aceton mit zweifach schwefligsauren Alkalien zu gut crystallisirenden Verbindungen vereinigt, den schönsten und sichersten Beweis, dass er wirklich in diesem nahen Verhältniss zum Aceton steht.

Reiner Bichloraceton mischt sich bei anhaltendem Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron unter starker Erwärmung zu einer klaren, gleichförmigen Flüssigkeit, aus welcher sich nach mehrstündigem Stehen grosse, farblose, perlmutterartig glänzende Blättchen abscheiden, welche

sich in Wasser leicht auflösen und den äusserst unangenehmen Geruch des Bichloracetons an sich tragen. Sie wurden zwischen oft erneuertem Papier abgepresst und nach längerm Stehen über Schwefelsäure analysirt.

I. 0,4555 Gr. Substanz, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt und mit Chlorbarium gefällt, gaben:

0,452 Gr. schwefels. Baryt = 0,06208 Gr. S

II. 0,452 Gr. Substanz gaben:

0,529 Gr. Chlorsilber = 0,13225 Gr. Cl

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich für das Doppelsalz die Formel

$$C_6 H_3 Cl_2 Na S_2 O_6 + 3 \text{ aq.}$$

	Berechnet	Gefunden
S	= 13,3 %	13,8 %
Cl	= 29,6 %	29,3 %

Durch erneuertes Einleiten von Chlorgas in Bichloracetон im directen Sonnenlicht konnte keine Verbindung erhalten werden, in welcher mehr als 2 Atome Wasserstoff durch Chlor substituirt waren. Nachdem durch eine kleine Menge fast einen ganzen Tag lang Chlor geleitet war, wurde das frühere Verfahren eingeschlagen, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Anfangs schien es zwar, als ob ein höher siedendes Product entstanden sei und es blieb bei der ersten Destillation auch wieder ein geringer brauner Rückstand, sobald aber von diesem getrennt war, siedete der bei weitem grössere Theil der Flüssigkeit wieder bei 120°, dem Siedepuncte des Bichloracetons.

4. Einwirkung der Salpetersäure auf Aceton.

Kane*) erhielt bei der Mischung von 2 Volumen Aceton mit einem Volumen concentrirter Salpetersäure durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen ein gelb gefärbtes Oel, welches er für ein Gemisch von zwei Körpern, salpetrigsaurem Pteleyloxyd ($C_6H_3O + NO_3$) und Mesitaldehyd ($C_6H_4O_2$) hält.

Gänzlich hiervon verschiedene Resultate soll Laurent erhalten haben, aber von diesem Chemiker wurde zu den Versuchen gar kein Aceton angewandt, wie Gmelin**) irriger Weise angiebt, sondern die zugleich mit dem Aceton bei der Destillation von essigsaurem Kalk auftretenden höher siedenden Producte †). Somit bleibt eigentlich ausser einigen ältern

*) Journ. f. pract. Chemie. 15, 148 u. Pogg. Ann. 44, 489.

**) 1. Ausg. Bd. IV, 787.

†) Laurent, Ann. de Chim. et Phys. 66, 318. Ayant préparé de l'acétone en destillant de l'acétate de chaux, je la rectifiai, et je mis à part les dernières portions, dont le point d'ébullition était plus élevé que celui de l'acétone pure. Je mis trois à quatre parties »*de ces dernières portions*« etc.

Notizen die Arbeit von Kane die einzige, welche wir über diesen Gegenstand besitzen. Die Formeln, welche Kane für die erhaltenen Körper aufstellt, sind aber fast rein willkürlich und keineswegs durch seine Analysen bestätigt. In der Hoffnung glücklicher zu sein, stellte ich eine Reihe von Versuchen mit concentrirter rauchender Salpetersäure an, jedoch gelang es mir leider eben so wenig, bestimmte Aufschlüsse über alle Zersetzungsproducte zu erhalten.

Bei einem ersten Versuche schüttete ich rauchende Salpetersäure in eine tubulirte Retorte und liess durch den Tubulus aus einer mit Quetschhahn versehenen Bürette Aceton in ganz kleinen Portionen hinzufliessen. Fast jeder Tropfen bewirkte eine heftige Reaction und die Entwickelung rother Dämpfe. Als auf Zusatz von mehr Aceton keine Einwirkung mehr stattfand, wurde der Inhalt der Retorte und der Vorlage in Wasser geschüttet, mit dem er sich zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit mischte. Die Ausscheidung eines Oels fand bei diesem Versuche nicht statt. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung erhielt ich eine Menge farbloser Crystalle, welche an den gewöhnlichen Reactionen als reine Oxalsäure erkannt wurden.

Ein zweiter Versuch wurde dahin abgeändert, dass rauchende Salpetersäure in einen geräumigen Kolben gegossen, dieser bis an den Rand in ein weites Gefäss mit kaltem Wasser getaucht und jetzt allmälig Aceton zugesetzt wurde. Trotz der starken Abkühlung von aussen, erwärmt sich in kurzer Zeit das Gemisch und es

findet eine ziemlich heftige aber nicht lange anhaltende Reaction statt. Hebt man, sobald diese erste Reaction vorüber ist, den Kolben aus dem Kühlwasser heraus und lässt ihn nur wenige Minuten stehen, so tritt eine zweite heftige Reaction ein und die Flüssigkeit enthält dann ebenfalls fast nur Oxalsäure, wenn man aber die zweite Reaction dadurch verhindert, dass man während oder gleich nach der Beendigung der ersten das Gemisch mit viel kaltem Wasser versetzt, so sammelt sich auf dem Boden des Gefässes ein dickflüssiges, gelbes Oel an. Dieses wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und sollte dann mit Chlorcalcium getrocknet werden, aber die ersten Stücke bewirkten schon eine solche Gasentwickelung, dass der Stöpsel von dem Gefässe mehrere Male herabgeschleudert wurde. Der Versuch, diesen Körper zu destilliren, schlug, wie es vorauszusehen war, gänzlich fehl; bei ganz gelindem Feuer trat schon heftiges Aufbrausen und eine Entwickelung rother Dämpfe auf und im nächsten Augenblicke fand eine ungemein heftige, mit Zerschmetterung der Retorte und vollständiger Verkohlung des Inhalts verbundene Explosion statt. Diese Eigenschaften machen eine Reinigung des Oels unmöglich. Es wurde deshalb eine kleine Portion nur anhaltend mit Wasser gewaschen, durch längeres Stehen über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,4445 Gr. gaben:

0,6235 Gr. Kohlensäure = 0,17005 Gr. C = 38,3 %
und 0,112 Gr. Wasser = 0,01244 Gr. H = 2,8 %

Aus dieser Analyse konnte kein Schluss auf die Zusammensetzung des Körpers gezogen werden, denn die Formel $C_5H_2NO_4$, die sich daraus berechnen lässt, hat durchaus keine Wahrscheinlichkeit für sich. Der Uebersicht wegen und zugleich um zu zeigen, wie wenig auch die Kane'schen Analysen mit der von ihm aufgestellten Formel übereinstimmen, lasse ich hier die Resultate der drei ausgeführten Analysen folgen.

Berechnet		Gefunden		
		Kane		eigne
		1.	2.	Analyse
C_6 — 36	— 42,4 %	50,43 %	44,57 %	38,3 %
H_3 — 3	— 3,5 %	4,35 %	4,02 %	2,8 %
N — 14	— 16,5 %			
O_4 — 32	— 37,6 %			
85	100			

Auf directem Wege war also kein Aufschluss über die Zusammensetzung dieses Körpers zu erhalten, da er aber in seinem Verhalten sich deutlich als eine Nitroverbindung zu erkennen gab, so hegte ich noch die Hoffnung, aus seinen Zersetzungsproducten einen Rückschluss auf seine Zusammensetzung machen zu können. Die gewöhnliche Zersetzung, welche man bei Nitroverbindungen ausführt, besteht darin, dass man durch reducirende Mittel (Schwefelwasserstoff, Eisenfeile und Essigsäure, Salzsäure und Zink u. s. w.) das NO_4 in NH_2 umwandelt und dadurch die Nitroverbindung in eine Amidverbindung überführt.

Diese Methode wandte ich auch in dem vorliegenden Falle an. Das frisch bereitete gelbe Oel wurde mit einer concentrirten Lösung von Schwefelammonium übergossen. Unter heftigem Aufbrausen und sehr starker Erwärmung wurde das Oel vollständig zersetzt und viel Schwefel ausgeschieden. Nach längerm Stehen wurde filtrirt und im Wasserbade verdampft. Ein dicker, fast schwarz gefärbter Syrup blieb zurück, welcher keine Neigung zur Crystallisation zeigte und deswegen auf keine Weise zu reinigen war. Mit Salzsäure übergossen und abermals verdampft, zeigten sich Spuren von Crystallisation, die aber nur von etwas beigemengtem Salmiak herrührten. Von diesem wurde durch Lösen in absolutem Alkohol getrennt. Die filtrirte, dunkelbraun gefärbte Lösung gab mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher sich aber durch seine Eigenschaften, wie auch durch eine damit ausgeführte Analyse als Platinsalmiak zu erkennen gab. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung hinterliess, nachdem das überschüssig zugesetzte Platin mit Schwefelwasserstoff ausgefällt war, beim Abdampfen wieder nur einen schwarzen Syrup, welcher nicht allein nicht crystallisirte, sondern sogar bei längerm Stehen Wasser aus der Luft anzog. Da zwei auf dieselbe Weise wiederholte Versuche eben so wenig zu einem Resultate führten, so wurde schliesslich noch die Eigenschaft der Nitroverbindung, sich sehr leicht zu zersetzen benutzt und, um von Ammoniaksalzen unabhängig zu sein, anstatt des

Schwefelammoniums nur Schwefelwasserstoffgas angewandt. Das frisch dargestellte Oel wurde mit etwas Wasser übergossen und so lange Schwefelwasserstoff hineingeleitet, bis sich eine homogene gelbe Lösung gebildet hatte. Diese hinterliess beim Abdampfen im Wasserbade für sich und mit Salzsäure schwarze syrupartige Rückstände, deren Lösungen mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag gaben, der aber, trotz dem dass von Anfang an jede Ammoniakverbindung absichtlich fern gehalten war, wiederum sämmtliche Eigenschaften des Platinsalmiaks zeigte.

Das Misslingen dieses letzten Versuches, wodurch genügend bewiesen ist, dass die amidartige Verbindung, wenn sie sich überhaupt gebildet hat, schon beim Abdampfen im Wasserbade wieder zersetzt wird, nahm mir jede Hoffnung, Licht über die Zersetzung des Acetons durch Salpetersäure zu erhalten und veranlasste mich deshalb, die Versuche in dieser Hinsicht aufzugeben.

5. Notizen über einige im rohen Aceton enthaltene Körper.

Zum Schlusse dieser Arbeit stellte ich noch einige Versuche an, um Aufschluss über die merkwürdigen Producte zu erhalten, welche sich zugleich mit dem Aceton bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze bilden. Ungeachtet sehr vieler Bemühungen war es mir aber leider nicht möglich, diese Producte in der zu einer grössern Untersuchung erforderlichen Quantität zu erhalten, weshalb ich mich vorläufig auf einige Notizen beschränken muss.

Die höher siedenden Rückstände von der Acetonbereitung wurden vollkommen entwässert und sodann einer fractionirten Destillation unterworfen. Nach einer viertägigen Destillation unterschieden sich besonders zwei Portionen, der zwischen 90 und 95° und der zwischen 120 und 125° siedende Theil, in der Quantität wesentlich von den übrigen Destillationsproducten.

Der zwischen 90 und 95° siedende Theil war wasserhell, schwer löslich in Wasser und leichter als dieses, aber mit Weingeist in jedem Verhältniss misch-

bar, von angenehmem, noch schwach an Aceton erinnerndem Geruch. Für die Zusammensetzung dieses Körpers ergaben 2 Analysen die Formel $C_{10}H_{10}O_2$.

I. 0,187 Gr. gaben:

0,4825 Gr. Kohlensäure = 0,1316 Gr. C

und 0,4885 Gr. Wasser = 0,02094 Gr. H

II. 0,2125 Gr. gaben:

0,5415 Gr. Kohlensäure = 0,14768 Gr. C

und 0,2165 Gr. Wasser = 0,02406 Gr. H

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{10}	60 = 69,8%	70,4%	69,5%
H_{10}	10 = 11,6%	11,2%	11,3%
O_2	16 = 18,6%		
	86 100.		

Mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron mischte sich dieser Körper unter starker Erwärmung und nach einiger Zeit erstarrte die ganze Masse zu einem Brei von farblosen, perlmutterartig glänzenden Blättchen, die sich in Wasser leicht lösten und deswegen nur durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt werden konnten. Nach längerm Stehen über Schwefelsäure wurden sie der Analyse unterworfen und diese ergab, wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit, die Formel

$$C_{10}H_9NaS_2O_6 + 3\,aq.$$

I. 0,4645 Gr. gaben, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt und mit Chlorbarium gefällt:

0,5805 Gr. schwefels. Baryt = 0,07973 Gr. S

II. 0,392 Gr. gaben, mit Schwefelsäure und darauf mit kohlensaurem Ammoniak geglüht:
0,147 Gr. schwefels. Natron = 0,04762 Gr. Na

III. 0,296 Gr. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:
0,3145 Gr. Kohlensäure = 0,08577 Gr. C
und 0,1675 Gr. Wasser = 0,01861 Gr. H

	Berechnet	Gefunden
C_{10} — 60 =	30,2%	29,0%
H_{12} — 12 =	6,0%	6,3%
Na — 23 =	11,5%	12,2%
S_2 — 32 =	16,1%	17,2%
O_9 — 72 =	36,2%	
199	100	

Die nicht vollkommene Uebereinstimmung in den berechneten und gefundenen Werthen lässt sich wohl leicht dadurch erklären, dass das Salz nur durch Abpressen gereinigt werden konnte und dass es deshalb wahrscheinlich noch mit etwas überschüssigem schwefligsauren Natron verunreinigt war. Aus diesem Grunde halte ich auch die obige Formel mit 3 Atomen Crystallwasser für wahrscheinlicher, als die mit 2, wiewohl die letztere (die 12,1% Na und 16,8% S verlangt) viel besser zu dem gefundenen Natrium- und Schwefelgehalt passt.

Das zweite, zwischen 120 und 125° aufgefangene Destillat war offenbar derselbe Körper, dem von Kane*) der Name „Dumasin“ gegeben und der später

*) Pogg. Ann. 44, 494 und Journ. f. pract. Chem. 13, 69.

besonders von Heintz *) wieder beobachtet ist. Es ist ein farbloses, bei längerem Stehen sich aber jedesmal schwach gelb färbendes Oel von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. In Wasser ist es fast ganz unlöslich und leichter, als dieses, in Weingeist löst es sich aber in jedem Verhältniss.

Analysen.

I. 0,177 Gr. gaben:
0,478 Gr. Kohlensäure = 0,1304 Gr. C
und 0,1765 Gr. Wasser = 0,0196 Gr. H

II. 0,141 Gr. gaben:
0,384 Gr. Kohlensäure = 0,1047 Gr. C
und 0,1395 Gr. Wasser = 0,0155 Gr. H

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C_{12}	72	73,5%	73,7%	74,3%
H_{10}	10	10,2%	11,1%	11,0%
O_2	16	16,3%		
	98	100.		

Kane stellte für sein auf dieselbe Weise erhaltenes Dumasin, welches ebenfalls bei 120° siedete, in Folge einer Analyse (welche 78,82% Kohlenstoff und 10,46% Wasserstoff lieferte) die Formel $C_{10}H_8O$ auf. Heintz wurde durch seine Analysen zu der Formel $C_{12}H_{10}O_2$ geführt und für diese passen denn auch die beiden von mir ausgeführten Analysen. Die sich aus dieser Formel ergebende Isomerie mit dem Mesityloxyd veranlasste Heintz zu der Behauptung der

*) Pogg. Ann. 68, 277.

Identität dieser beiden Körper. Wie ich bereits oben erwähnt habe, wird diese Behauptung aber dadurch auf's sicherste widerlegt, dass das sogenannte Dumasin mit sauren, schwefligsauren Alkalien eine gut crystallisirende Verbindung eingeht, während das Mesityloxyd jeder Vereinigung damit auf's hartnäckigste widersteht.

Bringt man das Dumasin mit einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natron zusammen, so findet anfangs weder eine Vermischung noch Erwärmung statt, aber bei anhaltendem Schütteln oder nach längerem Stehen erstarrt das auf der Oberfläche schwimmende Oel vollständig zu einer Crystallmasse, die im äussern Ansehen den übrigen Doppelsalzen dieser Art gleicht und ebenfalls in Wasser leicht löslich ist. Bei der Bildung unterscheidet sich diese Verbindung aber merklich von der kurz vorher beschriebenen. Während das zwischen 90 und 95° siedende Product sich schon nach wenigem Schütteln unter starker Erwärmung vollständig mit der Lösung des sauren, schwefligsauren Natrons mischt und beim Erkalten die ganze Masse zu einem Crystallbrei erstarrt, widersteht das Dumasin der Vermischung sehr lange und erstarrt nur allmälig zu einer festen, auf einer klaren Lösung schwimmenden Crystallmasse.

0,3955 Gr. dieses Doppelsalzes gaben, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt und mit Chlorbarium gefällt:

0,469 Gr. schwefels. Baryt = 0,06355 Gr. S.

Dies entspricht am besten der Formel

$$C_{12}H_9NaS_2O_6 + 2\,aq.$$

Berechnet	Gefunden
S = 15,8%	16,1%.

Auf eine nähere Untersuchung über die Constitution dieser beiden Körper, die gewiss mit grosser Leichtigkeit auszuführen ist, wenn man über grössere Mengen verfügen kann, musste ich leider aus dem oben angeführten Grunde vorläufig Verzicht leisten.

Da nach den bisherigen Beobachtungen nur die Acetone und Aldehyde mit zweifach schwefligsauren Alkalien Verbindungen eingehen, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass die beiden obigen Verbindungen zu einer dieser beiden Gruppen gehören.

Der Körper $C_{10}H_{10}O_2$ ist vielleicht Valeraldehyd, vielleicht aber auch ein Aceton, in welchem die sämmtlichen drei Wasserstoffatome des Radicals Acetyl durch das Radical Methyl ersetzt sind, also ein Körper, dem die rationelle Formel $C_4(C_2H_3)_3O_2\}H$ zukommt, und wenn sich diese letztere Vermuthung bestätigen sollte, so ist wohl anzunehmen, dass sich unter den zwischen 60 und 90° siedenden Producten noch ein Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2 = C_4H(C_2H_3)_2O_2\}H$ befinde, worauf auch die verhältnissmässig grosse Menge der zwischen diesen Graden aufgefangenen Destillate hinzudeuten scheint.

Das sogenannte Dumasin ist aller Wahrscheinlichkeit nach der Aldehyd einer Säure von der Zusam-

mensetzung $C_{12}H_{10}O_4$, also einer Säure, welche in der homologen Reihe $C_n H_{n-2} O_4$ als nächstes Glied auf die Angelicasäure ($C_{10}H_8O_4$) folgen würde. Diese Vermuthung gewinnt durch die Beobachtung von Kane und Heintz, dass das Dumasin, mit oxydirenden Substanzen behandelt, eine feste Säure liefere, sehr viel an Wahrscheinlichkeit.